

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-029528

(43)Date of publication of application : 01.03.1980

(51)Int.Cl.

C08L 23/16

C08K 5/14

(21)Application number : 53-101640

(71)Applicant : SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE
CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1978

(72)Inventor : KON SHUJI
KOGANE MASARU
SUYAMA SAICHI

(54) PREPARATION OF CROSSLINKABLE ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title composition for the manufacturing of a heat-resistant, crosslinked molded article, by mixing a non-crosslinked ethylene-propylene rubber composition containing a filler, with a composition obtained by dispersing a peroxide for crosslinking and a crosslinking assistant to a liquid polymer.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by mixing (A) an ethylene-propylene rubber composition containing a filler such as clay, with (B) a composition obtained by dispersing (a) a crosslinking peroxide such as di- α -cumyl peroxide (DCP), and (b) a crosslinking assistant such as P-quinonedioxime in (c) a liquid polymer pref. polybutene having a molecular weight of 600W1600. The weight ratio of (a) to (b) is 1:0.2W1.2. and that of (b) to (c) is 1 : 0.25W4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55—29528

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 23/16
C 08 K 5/14

識別記号

庁内整理番号
7133—4 J
7016—4 J

⑰ 公開 昭和55年(1980)3月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑱ 架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法

⑲ 特 願 昭53—101640

⑳ 出 願 昭53(1978)8月21日

㉑ 発 明 者 今修二

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内

㉒ 発 明 者 小金優

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内

㉓ 発 明 者 須山佐一

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内

㉔ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号

㉕ 代 理 人 弁理士 守谷一雄

明 細 書

1. 発明の名称

架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 予じめ充填剤を配合した未架橋のエチレン・プロピレンゴム組成物に、架橋用過酸化物と架橋助剤とを、液状高分子に分散させた組成物を添加し、混練することを特徴とする架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法。

2. エチレン・プロピレンゴムは、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体から成る特許請求の範囲第1項記載の架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法。

3. 架橋助剤は、P-キノンジオキシム、P-ブジベンゾイルキノンジオキシム、N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)-4-ニトロソアニリンおよびN、N-m-フェニレン-ジマレイミドから成る群から選ばれた1種又は2種以上の化合物から成る特許請求の範囲第1項又は第2項

記載の架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法。

4. 液状高分子は、分子量が600～1600のポリブテンから成る特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項記載の架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法。

5. 架橋用過酸化物と架橋助剤との混合比は、1:0.2～1:1.2であり、かつ架橋助剤と液状高分子との混合比は、1:0.25～1:4である特許請求の範囲第4項記載の架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性に優れた架橋成形品を製造し得る架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物の製造方法に関する。

従来から、エチレン・プロピレン共重合体 (EPM) やエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体 (EPDM) の如きエチレン・プロピレンゴムの架橋剤として、有機過酸化物が使用されている。而して、かかる架橋用過酸化物を使用する場

合には、架橋助剤としてP-キノンジオキシム、P・P-ジベンゾイルキノンジオキシムその他の有機化合物を併用することも一般に行なわれているが、この種の有機化合物は融点がきわめて高く、したがって分散不良を惹起し易いという難点があつた。一方、これらの有機化合物は、EPDMにおいては熱処理剤としても知られており、通常補強剤、充填剤、軟化剤、金属酸化物、金属石鹸類と一緒に混合される。すなわち、一般に前記の有機化合物は、均一な分散を得るため、あるいは熱処理の目的で、従来、架橋剤とは別工程でエチレン・プロピレンゴムに配合されており、このため、混練作業が煩雑になるという難点があつた。

本発明者等は、かかる難点を解消すべく研究をすすめたところ、前記した架橋助剤を液状の高分子に分散させてエチレン・プロピレンゴムに添加した場合、短時間の混練作業で均一な分散が得られ、特にEPDMをベースゴムとする場合には、短時間の混練で熱処理の場合に匹敵する耐熱性の向上が見られ、更に架橋用過酸化物も同時に液状

することもできる。

更に、本発明に使用する液状高分子としては、エチレン・プロピレンゴムへの相容性ならびに電気特性の良好なポリブテンが適している。

本発明に使用するポリブテンは、分散性ならびに耐熱性の見地から、分子量600~1600特に、分子量700~1100程度のものが好適している。

なお、ポリブテン以外の液状高分子としては、ポリブタジエン、ユポキシ化-1,2-ポリブタジエン等のエチレンプロピレンゴムと相溶性の良い液状高分子がある。

本発明に使用する架橋用過酸化物としては、ジ-オ-クミルパーオキサイド(DOP)が最も有効であるが、ベンゾイルパーオキサイドその他のゴム用架橋剤として公知の有機過酸化物を使用することができる。また、架橋助剤としては、P-キノンジオキシム、P・P-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)-4-ニトロソアニリン、N、N-m-フ

特開昭55-29528(2)

高分子に配合しておくことにより、混練作業を簡便化し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて成されたもので、予じめ充填剤を配合した未架橋のエチレン・プロピレンゴム組成物に、架橋用過酸化物と架橋助剤とを、液状ゴムに分散させた組成物を添加し、混練することにより、架橋可能なエチレン・プロピレンゴム組成物を提供しようとするものである。

本発明に使用するエチレン・プロピレンゴムとしては、EPDM、EPMがあり、特に、前者を使用した場合には、従来法により熱処理を行なつたものと同等の特性を有する架橋成形品が得られる。

また、エチレン・プロピレンゴムに配合する充填剤としては、各種のクレー類、タルク類、炭酸カルシウムおよびその表面処理品その他の鉱物質充填剤、カーボンブラックあるいは各種の離剤がある。

なお、これらの充填剤と共に、ゴム配合剤として公知の軟化剤、金属酸化物、金属石鹸類を配合

エニレンジマレイミド等がある。

架橋用過酸化物と架橋助剤との混合比は、架橋用過酸化物の実質官能基が1つの場合は、1:0.2~1:1.2の範囲が適当であるが実質官能基が2つの場合には1:0.4~1:0.6であることが望ましい。

なお、架橋助剤とポリブテンとの混合比は、1:0.25~1:4であることが望ましい。

本発明においては、まず以上の配合成分のうち、架橋用過酸化物、架橋助剤ならびに液状高分子を除く全成分が、パンバリーミキサー、オープンロールその他の公知の混練装置により、常温又は150℃以下の比較的低い温度で混練され、次いでこの混練された組成物に、液状高分子、架橋用過酸化物、架橋助剤を予じめ所定の比率で混合したペースト状の組成物が添加され、更に、混練が行なわれる。

なお、上記のペースト状の組成物は、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル樹脂の如き比較的低い融点のポリオレフィンから成るフィルム又は袋で

所定の量を包装したものを、そのまま添加するようにすれば計量作業および混練作業を一層容易にすることができる。

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、架橋用過酸化化合物と架橋助剤とを液状高分子と混合して同時に添加するようにしたから混練作業がきわめて容易であり、しかもエチレン・プロピレンゴムとして、EPDMを使用した場合には、後述する実施例に示す通り、熱処理によつて得られた従来のエチレン・プロピレンゴム組成物と同等の特性を有する架橋エチレン・プロピレンゴム成形品を形成することができる。

次に実施例について説明する。

(架橋用過酸化化合物、架橋助剤と液状高分子との混合)

第 1 表

	A	B	C
ポリブテンHV-300 (分子量900)	100	100	100
P-キノンジオキシム	50		
P・P-ジベンゾイルキノンジオキシム		100	
N,N'-m-フェニレンジメチル			80
ジクミルパーオキサイド	100	100	120
	250	300	300

(数値は重量部)

第2表の配合で(1)~(4)の成分を50℃のオープンロールで常法により切り返しを行ないながら15分間混練した後、(1)~(4)のペースト状組成物を添加して更に10分間混練し、これをシートに切り出し、加熱プレスにより試料シートを作製した。得られたシートの特性を同表中に示す。なお試料シートの架橋条件は160℃×35分間(交流破壊試験用シートは160℃×30分間)であり、シート厚は、引張試験用シート2mm、電気試験用シート1mm、交流破壊試験用シート0.5mmである。

なお、比較例は、(1)~(4)の成分を混練後(1)を添加して140℃の温度で15分間混練し、放冷後常温で(5)を加えて更に15分間混練した試料であつて、本発明との比較のために示したものである。

代理人 井理士 守谷一雄

オープンロールにより第1表の成分を混練し、ペースト状の組成物を得た。

実施例1~3

第 2 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
(1)三井EPT#1045系	100	}	}	}
(2)ミストロンペーパータルク	100			
(3)パラフィン系酸化剤	20			
(4)亜鉛華	5			
(5)ステアリン酸	1			
(6)PEFカーボンブラック	3			
(7)P-キノンジオキシム	2			2
(8)ジクミルパーオキサイド				27
(9) A	68			
(10) B		82		
(11) C			82	
200%引張り応力 (kg/cm ²)	0.24	0.26	0.23	0.24
引張り強さ (kg/cm ²)	0.73	0.70	0.68	0.75
伸び (%)	600	620	540	580
硬さ	64	62	60	64
体積固有抵抗 (Ω-cm)	2×10 ¹¹	3×10 ¹¹	1×10 ¹¹	2×10 ¹¹
交流破壊電圧 (kv/mm)	46	47	42	46
熱老化 引張り強さ残率 (%)	98	105	100	103
121℃ × 168hrs 伸び残率 (%)	95	99	92	98
硬さ変化	+2	+1	+4	+2

※三井化学社製EPDM

THIS PAGE BLANK (USPTO)